

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-152604

(43)Date of publication of application : 18.06.1993

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
H01L 21/205  
H05B 33/14

(21)Application number : 03-339371

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 29.11.1991

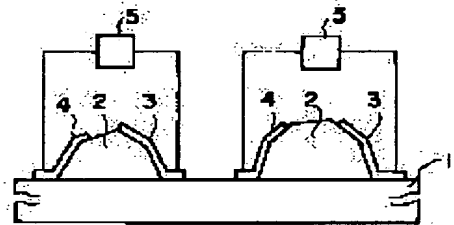
(72)Inventor : HIRABAYASHI KEIJI

## (54) DIAMOND SEMICONDUCTOR DEVICE AND MANUFACTURE THEREOF

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a diamond semiconductor based light emitting element capable of operating at a large current and having a high insulating quality, an enough brightness and a high durability.

**CONSTITUTION:** A diamond semiconductor device wherein a diamond semiconductor 2 is formed from a single nucleus on the predetermined location of an insulation substrate 1, and on this diamond crystal a Schottky junction electrode 3 and an ohmic junction electrode 4 are formed independently of each other, and further, by applying a forward voltage across these electrodes using a DC power supply 5 an electroluminescence is generated in the diamond crystal. Also, in the diamond semiconductor device including a pn junction, by making a p-type semiconductor part include boron as impurity and an n-type semiconductor part include lithium as impurity, a highly durable diamond semiconductor device capable of operating at a large current is created.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-152604

(43) 公開日 平成5年(1993)6月18日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

F I

H01L 33/00

A 8934-4M

21/205

7454-4M

H05B 33/14

審査請求 未請求 請求項の数7 (全11頁)

(21) 出願番号 特願平3-339371

(22) 出願日 平成3年(1991)11月29日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 平林 敬二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

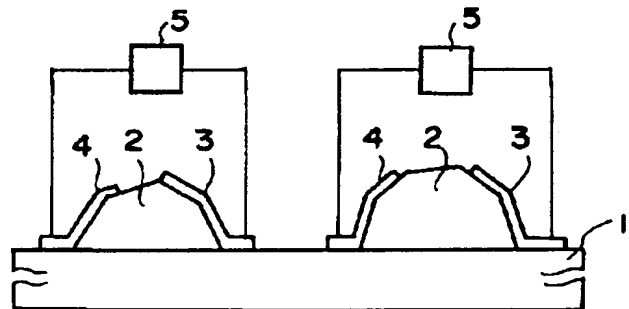
(74) 代理人 弁理士 山下 穰平

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド半導体装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 大電流で動作可能で、絶縁性が高く、十分な輝度が得られ、耐久性の高いダイヤモンド半導体による発光素子を得る。

【構成】 絶縁性基板1上の所定の位置に、単一核より、ダイヤモンド半導体2を形成し、このダイヤモンド結晶上に、独立にショットキー接合電極3とオーミック接合電極4とを形成し、この電極間に直流電源5により順方向に電圧を印加して、前記ダイヤモンド結晶に電界発光を生じさせることを特徴とするダイヤモンド半導体装置。また、p n接合を含むダイヤモンド半導体装置において、p型半導体部分がホウ素を不純物として含み、n型半導体部分がリチウムを不純物として含むことにより、大電流で動作可能かつ耐久性の高いダイヤモンド半導体装置を作成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相合成法により形成されるp n接合を含むダイヤモンド半導体において、p型半導体部分がホウ素を不純物として含み、n型半導体部分がリチウムを不純物として含むことを特徴とするp n接合を含むダイヤモンド半導体装置。

【請求項2】 絶縁性基板上の所定の位置に、単一核より形成されたダイヤモンド結晶を作成し、これを発光層とすることを特徴とするダイヤモンド半導体装置。

【請求項3】 前記、所定の位置に単一核より形成されたダイヤモンド結晶上に、独立にショットキー接合電極とオーミック接合電極とを形成し、この電極間に順方向に電圧を印加して、前記ダイヤモンド結晶に電界発光を生じさせることを特徴とする、請求項2に記載のダイヤモンド半導体装置。

【請求項4】 前記、所定の位置に単一核より形成されたダイヤモンド結晶上に絶縁層を形成し、さらに、前記ダイヤモンド結晶上に独立に2つの電極を形成し、この2つの電極間に、電圧を印加することを特徴とする請求項2に記載のダイヤモンド半導体装置。

【請求項5】 気相合成法により形成されるp n接合を含むダイヤモンド半導体の製造方法において、p型半導体部分にホウ素を不純物として導入する工程と、n型半導体部分にリチウムを不純物として導入する工程とを有することを特徴とするp n接合を含むダイヤモンド半導体装置の製造方法。

【請求項6】 絶縁性基板上の所定の位置に、半導体素子部を形成するダイヤモンド結晶を単一核より形成することを特徴とするダイヤモンド半導体装置の製造方法。

【請求項7】 気相合成法によって半導体ダイヤモンドを形成する半導体ダイヤモンドの製造方法において、該半導体ダイヤモンドのp型半導体部分に、ホウ素をアクセプターとして導入する工程と、該半導体ダイヤモンドのn型半導体部分に、リチウムをドナーとして導入する工程を含むことを特徴とするダイヤモンド半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ダイヤモンド半導体装置及びその製造方法に関するものであり、特に、ダイヤモンド結晶を発光層とする電界発光素子を具備したダイヤモンド半導体装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ダイヤモンドは、シリコンよりも、バンドギャップが極めて大きく（5.4 eV程度）、正孔移動度が大きく、電子移動度もシリコン並みであり、比誘電率が小さく、熱伝導率が大きい等の点において半導体として極めて有用である。

【0003】 このため、近年、気相合成ダイヤモンドを用いた半導体の研究が進んでおり、特開昭59-208

821、59-213126、60-246627号公報にはダイヤモンド膜を用いた半導体素子の形成方法が開示されている。又、金属とp型半導体ダイヤモンドとの間の整流作用を利用したショットキー・バリヤ・ダイオードの研究も報告されている（例えば、'89年秋季応用物理学会学術講演会、講演番号28a-E-7、28a-E-8、28a-E-9、予稿集383~384ページ）。

【0004】 また、気相合成ダイヤモンド結晶を発光層とする電界発光素子（以下EL素子という）は、例えば、本発明者らのジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス誌28巻10号L1848~L1850ページ（1989年）の2重絶縁層構造のEL素子やショットキー型の発光ダイオード（西林等、第36回応用物理学関連連合講演会予稿集2a-N-8、481ページ、1989年）などが報告されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとしている課題】 しかしながら、従来のダイヤモンド半導体においては、半導体素子における基本的な構成であるp n接合については、大きな動作電流がとれない等、良好な特性は得られていなかった。これは、主として低抵抗値のn型半導体がダイヤモンドでは得にくいことによる。

【0006】 特開昭59-208821、59-213126、60-246627号公報においては、n型半導体作成のためリン、ヒ素、アンチモンをダイヤモンド中にイオン注入したり、又は、これらの水素化合物を原料ガス中に添加してダイヤモンド中にドーピングを行なうなどの方法が行なわれているが、一般にこれらの元素のドーピングでは、抵抗値が $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と、数十 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の抵抗値が得られなかった。このため、リン、ヒ素、アンチモンがドーピングされたn型半導体を用いては、大電流値で動作可能なp n接合ダイヤモンド半導体を作成することはできないという問題点があった。

【0007】 又、p n接合同様な、整流作用を持つ、ショットキー・バリヤ・ダイオードでは、逆方向耐圧が悪い、又逆方向の漏れ電流が大きい、さらに、整流特性が金属-ダイヤモンド半導体界面の状態に非常に敏感なため、再現性にとぼしいなどの問題があった。

【0008】 また、上記従来例のうち、ショットキー型発光ダイオードの製造方法は、ダイヤモンド単結晶基板（高圧合成品）上へのホモエピタキシャルを用いており、コストが高く実用的ではない。

【0009】 又、本発明者らの報告したEL素子は、通常のシリコンウエハー上へ形成した多結晶ダイヤモンドを用いており、量産化によるコスト低下が可能な構成となっているが、実用化のためには、以下のような問題点があった。

【0010】 図3に示すように、本発明者らの報告した

10

20

30

40

50

2重絶縁層構造のEL素子は、発光層であるダイヤモンド層14を絶縁層12, 13, 15で上下にはさみ込む構造となっている。この絶縁層のうち下側の12, 13は、ダイヤモンド発光層14形成のため、高温（通常800℃以上）下で、水素、酸素、炭素を含むイオンやラジカル種にさらされる。このため絶縁層は、損傷を受け、絶縁性の悪化、絶縁耐圧の劣化が生じ、素子の耐久性の悪化の原因となる。

【0011】又、多結晶ダイヤモンドを発光層として用いると、粒界で、電子の移動が阻害され、さらに、粒界に存在するアモルファス・カーボン又は、グラファイト相により、電流の漏れ（リーク）が生じる、等により、十分な輝度が得られず、又、耐久性の悪化の原因となる。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述した課題を解決するための手段として、気相合成法によって半導体ダイヤモンドを形成するダイヤモンドの製造方法において、p型半導体部分がホウ素をアクセプターとして含み、n型半導体部分がリチウムをドナーとして含むpn接合を構成することを特徴とする。

【0013】また本発明のダイヤモンド半導体による電界発光素子は、絶縁性基板上に所定の位置に単一核より形成されたダイヤモンド結晶を作成し、これを発光層とすることを特徴とする。

【0014】さらに本発明は、前記、所定の位置に単一核より形成されたダイヤモンド結晶上に、独立にショットキー接合電極とオーミック接合電極とを形成し、順方向に電圧を印加することを特徴とする。

【0015】又、さらに本発明は、前記、所定の位置に単一核よりなるダイヤモンド結晶上に、絶縁層を形成し、その後、独立に2つの電極を形成し、この2つの電極間に、電圧を印加することを特徴とする。

【0016】

【作用】以下、本発明の作用を、本発明を成すに際して得た知見と共に説明する。

【0017】本発明によれば、気相合成法による半導体ダイヤモンドの製造方法において、p型半導体部分がホウ素をアクセプターとして含み、n型半導体部分がリチウムをドナーとして含む、pn接合を作成することにより、大きな動作電流で、逆方向耐圧が高く、さらに、逆方向漏れ電流も小さい等のダイオード特性を持つ、ダイヤモンドpn接合半導体の製造を可能としたものである。

【0018】また本発明は、窒素やリンをドナーとして含むn型半導体に比べ、リチウムをドナーとして含むn型半導体が低抵抗値であることを見出し、さらにリチウムをドナーとして含むn型半導体を用いたpn接合半導体が良好なダイオード特性を持つことを見出した。

【0019】（実施態様例1）以下、本発明のpn接合

を含むダイヤモンド半導体の製造方法の実施態様例を詳細に説明する。

【0020】本発明のダイヤモンド製造方法としては、公知のマイクロ波プラズマCVD（化学的気相蒸着）法や、高周波プラズマCVD法、熱フィラメントCVD法、直流プラズマCVD法をあげることができるが、これらに改良を加えたものを含めこれらの方法のみに限るものではない。

【0021】p型半導体の製造方法としては、原料ガス中に、ジボラン（ $B_2H_6$ ）、（三フッ化ホウ素（ $BF_3$ ）、三臭化ホウ素（ $BBr_3$ ））等を添加する。又は、炭素源として液状有機化合物を用いる場合（アセトン、アルコール、等）、この液体有機化合物中にホウ酸（ $H_2BO_3$ ）を添加する等の方法により原料ガス中にホウ素を導入し、ダイヤモンド中へ添加する。

【0022】n型半導体の製造方法としては、固体又は液体のリチウム又はリチウム化合物を適当な温度で加熱・蒸発させる、又は、炭素源として液状有機化合物を用いる場合には、この液状有機化合物中にリチウム又はリチウム化合物を添加する、等の方法により、原料ガス中にリチウムを導入し、ダイヤモンド中へ添加する。

【0023】原料中のホウ素・リチウムの含有量はダイヤモンドの抵抗値をどの程度にするかにより変わるが、一般的には、原料中のホウ素又はリチウムと炭素の比（ $B/C$ ,  $Li/C$ ）で $10^{-2} \sim 10^{-8}$ 程度にすることが望ましい。

【0024】特に低抵抗（数 $\Omega cm$ から数十 $\Omega cm$ ）のn型ダイヤモンド層を形成するには、 $Li/C$ 比を $10^{-5}$ 以上、望ましくは $10^{-4}$ 以上にする。

【0025】本発明により得られるpn接合半導体は、ダイオードに限らず、pnnp接合及びnpnp接合トランジスタや発光ダイオード、電子放出素子など半導体の幅広い分野に応用可能である。

【0026】また次に、図3で前述した従来型の2重絶縁層構造のEL素子には、作成サンプル又は、作成条件により、素子耐久性が著しく低いもの（寿命が数十分間）がみられた。この耐久性の低いサンプルについて、素子破壊の原因を詳細に調査した結果、1）下部絶縁層として、十分な厚さが存在せず、その部分から絶縁破壊を生じている、2）その絶縁破壊は、ダイヤモンド結晶発光層の粒界部分を通して発生しているものが多い、ことが分かった。

【0027】このうち、1）は下部絶縁層12, 13がダイヤモンド発光層14形成時に損傷をうけたためと考えられる。つまり、ダイヤモンド発光層14は、マイクロ波プラズマCVD法により形成しているが、800～900℃という高温及び、水素、メタン、酸素等の含有ガスのプラズマにより、絶縁層の一部が損傷又はエッチングされ、十分な絶縁性が得られず、電圧印加時に絶縁破壊を起こしたと考えられる。このとき絶縁層の膜厚を

厚くすることは、下地基板11との密着力低下の原因となり好ましくない。

【0028】又、2)はダイヤモンド発光層の粒界中に存在するアモルファス・カーボン相又はグラファイト相によると考えられる。ダイヤモンド結晶は、非常に高い絶縁耐圧(>数メガV/cm)を有しているが、アモルファス・カーボンは、それより2~3ケタ低く、又、グラファイト相は伝導体である。これらの非ダイヤモンド相は、ダイヤモンド結晶粒界に存在することが多く、これらが、電圧印加時に絶縁破壊を起こしたと考えられる。

【0029】本発明者は、上記問題点を改善し、絶縁耐圧を向上させるために鋭意検討した結果、絶縁性基板上に所定の位置に単一核より形成されたダイヤモンド結晶を発光層として用いることで、絶縁耐圧が向上することを見出し、本発明に到達したものである。

【0030】なお、本発明のEL素子は、電極の形態により、ショットキー接合を用いた発光ダイオード型と、ダイヤモンド発光層上に絶縁層を形成した電界発光素子型がある。

【0031】又、本発明で言う、単一核より形成されたダイヤモンド結晶とは、単結晶ダイヤモンド粒子、又は{111}面を双晶面とするスピネル式双晶粒子、および同じく{111}面を双晶面として5個体および20個体の単結晶よりなる多重双晶粒子を指す。この単一核より形成されたダイヤモンド結晶は、複数核より形成された多結晶ダイヤモンド粒子と異なり、粒界を持たないため、絶縁耐圧にすぐれている。

【0032】(実施態様例2)次に好ましい実施態様例により本発明のダイヤモンド半導体を用いた発光素子(EL素子)を更に詳しく説明する。

【0033】図1及び図2は、本発明のEL素子の一実施態様例の断面図を示す。図中、1及び6は絶縁性基板で、石英、ガラス、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、 $SrTiO_3$ 、 $CaF_2$ などを用いることができる。この基板はダイヤモンド結晶を形成する温度、例えば500℃から900℃の温度で安定に存在できるものでなくてはならない。

【0034】図中、2及び8は、ダイヤモンド結晶よりなる発光層で、マイクロ波プラズマCVD法、熱フィラメントCVD法、直流プラズマCVD法、ECRプラズマCVD法、燃焼炎法等により形成される。

【0035】このとき使用するガスは、含炭素ガスであるメタン、エタン、プロパン、エチレン、ベンゼン、アセチレン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロホルム、トリクロルエタン等のハロゲン化炭素、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、 $CO_2$ 、 $CO$ 等のガスと $N_2$ 、 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $H$ 、 $O$ 、 $Ar$ (アルゴン)等の添加ガス又は希釈ガスである。

【0036】上記ダイヤモンド発光層2、8は、基板の所定の位置に、単一核より形成させることが必要である。このような、単一核よりなるダイヤモンドの選択堆積法としては、例えば、本発明者らの特開平2-30697号公報に開示した方法をあげることができるが、特にかかる方法に限定されるものではない。

【0037】特開平2-30697号公報に開示した方法は、基板表面の傷付け処理を施した後、基板にパターン状にマスクを形成し、エッチング処理を行ない、マスクを除去することにより傷付け処理した部位をパターン状に形成する方法である。なお、基体にパターン状にマスク部材を設け、基体表面に傷付け処理を施しエッチング処理によりパターン状に形成した該マスク部材を除去することにより、傷付け処理した部位をパターン状に形成する方法でもよい。また基体表面に傷付け処理を施した後、耐熱性を有するマスク部材をパターン状に形成することにより傷付け処理した部位をパターン状に形成する方法でもよい。

【0038】ダイヤモンド砥粒を用いた傷付け処理の方法は、特定の方法に限定されるものではなく、例えばダイヤモンド砥粒を用いて研磨を行なう、超音波処理を行なう、又はサンドブラスト等の方法がある。例えば1 $\mu m$ 以下のダイヤモンド砥粒と横ざり研磨器によりSi単結晶基板の傷付け処理を行なうと、 $10^7$ 個/cm<sup>2</sup>以上の核発生密度が得られる。又、超音波処理の方法は、0.1~1g/10mlの割合で、粒径1 $\mu m$ ~50 $\mu m$ の砥粒を分散させた液体中に基体を入れ、5分間~4時間、望ましくは10分間から2時間程度、超音波洗浄器等で超音波をかけることにより行なう。この超音波処理法により、やはり $10^7$ 個/cm<sup>2</sup>以上の核発生密度を得ることができる。

【0039】基体上にダイヤモンド砥粒を用いて傷付け処理した部位をパターン状に形成することでダイヤモンドの選択堆積を行なう方法の一例について、図4(a)~(e)の模式図に従って説明する。

【0040】まず、基体21表面をダイヤモンド砥粒を用いて均一に傷付け処理を施す(図4(a))。

【0041】この基体21表面にマスク22を形成する(図4(b))。このマスクの材料としてはどのようなものでもかまわないが、例えば、フォトリソグラフィ法(光描画法)を用いてパターン状に形成されたレジストなどがあげられる。

【0042】単一核よりなるダイヤモンド結晶を形成するためには、このマスクの面積を10 $\mu m^2$ 以下にする必要がある。10 $\mu m^2$ 以上の場合、このマスクパターン上に複数以上の核が発生し、多結晶化したダイヤモンドが形成される。

【0043】次に、マスク22を介して基体21をエッチングすることにより傷付け処理を施した部位をパターン状に形成する(図4(c))。上記エッチングはドラ

イエッチングでもウェットエッチングでも、どちらでも良い。ウェットエッチングの場合は、例えばフッ酸、硝酸混液によるエッチングなどを挙げることができる。またドライエッチングの場合は、プラズマエッチング、イオンビームエッチングなどを挙げることができる。プラズマエッチングのエッチングガスとしては、 $CF_4$  ガス及び  $CF_4$  ガスに酸素、アルゴンなどのガスを加えたものを用いることができる。イオンビームエッチングのエッチングガスとしては  $Ar$ 、 $He$ 、 $Ne$  等の希ガスや酸素、フッ素、水素、 $CF_4$  等のガスも可能である。エッチング深さは  $100\text{Å}$  以上、望ましくは  $500\sim 1000\text{Å}$ 、最適には  $800\sim 2000\text{Å}$  程度が好ましい。

【0044】次に、マスク22を除去し(図4(d))、気相合成法を用いてダイヤモンドを形成すると、傷付け処理を施した部位に選択的にダイヤモンド23が形成される(図4(e))。

【0045】なお、ダイヤモンド層中に発光中心となる微量の元素を混入することにより、発光中心固有の発光色を得ることが出来る。この発光中心材料としては、短波長(青色から紫色、又は紫外線領域)側では、 $B$ 、 $T$ 、 $e$ 、 $As$ 、 $Au$ 、 $Mg$ 、 $P$ 、 $Sb$ 、 $Si$ 、 $Ta$ 、 $Cu$ 、 $N$ 、長波長(赤色から赤外線領域)側では、 $Tl$ 、 $Ba$ 、 $Li$ 、 $Cd$ 、 $Cs$ 、 $In$ 、 $Ra$ 、 $S$ 、 $Sr$ 、 $Ti$ 、 $Zn$ 、 $Ca$ 、 $Ce$ 、 $Co$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ 、 $Ga$ 、 $K$ 、 $Mn$ 、 $Nb$ 、 $Os$ 、 $Pb$ 、 $Rb$ 、 $Rh$ 、 $Sc$ 、 $Th$ 、 $V$ 、 $W$ 、 $Y$ 、又、これら2つの中間波長領域としては、 $Ag$ 、 $Be$ 、 $Bi$ 、 $Cu$ 、 $Ge$ 、 $Hg$ 、 $Pt$ 、 $Re$ 、 $Zr$ 、 $Al$ 、 $Ir$ 、 $Ni$ 、 $Ru$ 、 $Sn$ 、 $Tb$ 、 $O$ が挙げられる。又、これら元素のハロゲン化物、硫化物、酸化物であってもよい。これらの微量元素の添加方法としては、原料ガス中にこれらの微量元素含有ガスを添加する方法及びイオン注入法等を用いることができる。

【0046】又、特に微量元素を添加しなくても、結晶中のごく微量の転位・欠陥等により例えば  $430\text{nm}$  付近に発光が認められる。

【0047】次にこの単一核より形成されたダイヤモンド結晶上に、電極を形成する。この電極構造の違いにより、2通りのEL素子を作ることができる。図1は、ショットキー接合を用いた発光ダイオードであり、図2は、ダイヤモンド結晶上に絶縁層を形成した絶縁層構造の電界発光素子である。

【0048】図1中、3はショットキー接合電極で、4はオーミック接合電極である。これらに用いられる電極材料は、ダイヤモンド結晶の表面状態(表面の清浄度や吸着種)により異なるが、一般的に、p型ダイヤモンドの場合、仕事関数の大きな材料はオーミック接合、小さい場合は、ショットキー接合となり、又、n型ダイヤモンドの場合、仕事関数の大きな材料は、ショットキー接合、小さい場合はオーミック接合となる。

【0049】このショットキー電極3とオーミック電極

4はダイヤモンド結晶2上に重ならないように形成する。

【0050】このショットキー電極3とオーミック電極4の間に、5の直流電源により、順方向に電圧を印加することにより、ショットキー電極3付近で発光が生じる。ここで言う順方向の電圧印加とは、ダイヤモンド結晶層2がp型半導体の場合、ショットキー接合電極が負電圧、オーミック電極が正電圧で、又、n型半導体ではショットキー接合電極が正電圧、オーミック電極が負電圧を印加することを言う。

【0051】また、図2において、7は絶縁層で、可視領域で透明で絶縁耐圧が高く且つ誘電率の大きい材料が適している。このような材料として  $SiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $HfO_2$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $PbTiO_3$ 、 $BaTa_2O_6$ 、 $SrTiO_3$  等の誘電体が挙げられる。これらの材料は、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタ法、スプレイ法、CVD法等により  $500\text{Å}$  から  $5000\text{Å}$  程度の厚さで形成される。

【0052】図2中、9は電極であり、金属或いは半導体さらには透明導電膜などを用いることができる。これらの電極9も前述の絶縁層の形成方法のいずれかにより  $500\text{Å}$  から  $2000\text{Å}$  程度の厚さで形成される。

【0053】この電極9は、ダイヤモンド結晶8上に2ヶ所、重ならないように別々に形成される。この電極9間に直流、又は交流、又は直流と交流を重ねた電圧を印加することにより、ダイヤモンド発光層8内部で発光が生じる。

【0054】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照して詳細に説明する。

【0055】(実施例1) 図1を参照して実施例1を説明する。

【0056】図中、1は、石英基板( $25\text{mm}\phi\times 0.5\text{mm}$ )で、この基板を、平均粒径  $15\mu\text{m}$  のダイヤモンド粒子を分散させたアルコール中に入れ、超音波洗浄器を用いて傷付け処理を行なった。

【0057】次いでこの基板上にマスクアライナ(キャノン(株)製; PLA500)を用いて直径  $2\mu\text{m}$  のPMA系レジストパターンを  $20\mu\text{m}$  ピッチで形成した。

【0058】この基板を、 $Ar$  イオンビームエッチング装置を用いて約  $1200\text{Å}$  の深さにエッチングを行なった。なお、その際のエッチング条件は、加速電圧:  $1\text{kV}$ 、エッチング時間:  $10$  分間であった。

【0059】次いで有機溶媒を用いてレジストを除去し、図5に示すマイクロ波プラズマCVD装置に基板を入れて、ダイヤモンド形成を行なった。

【0060】図5の装置において、まず排気系31により、反応室33を  $1\times 10^{-7}\text{Torr}$  まで排気する。ガス供給系32より、 $CH_4$ :  $1.5\text{SCCM}$ 、 $H_2$ :  $2$

0.05 SCCM,  $O_2$  : 0.5 SCCM,  $B_2H_6$  (濃度 100 ppm、水素希釈) ; 1 SCCM の流量で反応室へ導入し、装置内圧力を 60 Torr とし、2.45 GHz のマイクロ波発振器 36 によりマイクロ波放電を発生させ、合成時間 8 時間でダイヤモンド形成を行なった。

【0061】このダイヤモンド形成により、約  $10\mu m$  の単一核よりなるダイヤモンド結晶 2 が、傷付け処理が残存している部分 (レジストパターン形成部) のみに選択的に形成された。

【0062】次に、真空蒸着法によりショットキー電極 3 として Al を、又オーミック電極 4 として Au を、お互いに重ならないように約  $1000\text{\AA}$  の厚さ形成した。

【0063】この Al 電極 (ショットキー電極) 3 と Au 電極 (オーミック電極) 4 の間に順方向 (Al ; マイナス, Au ; プラス) に電圧を印加すると、 $440\text{nm}$  付近の青色発光が観測された。

【0064】この素子 100 個に対して 100 時間の耐久試験を行なったが、いずれの素子も、輝度の低下や素子の破壊などの劣化は認められず、良好な耐久性を有していることが分かった。

【0065】(実施例 2~5, 比較例 1) 選択成長用マスクのパターン径を変化させて、単一核から成長したダイヤモンド単結晶粒子 (又は双晶粒子) と、複数核から成長した多結晶粒子との耐久性に及ぼす影響を見た。

【0066】選択成長用マスクのパターン径を変化させる以外は、実施例 1 と同様にして EL 素子を形成し、そのダイヤモンド結晶の単結晶化率と耐久性の関係をまとめたものを表 1 に示す。

【0067】単結晶化率の高い実施例 2~5 に於いて、良好な耐久性を有することが分かる。

【0068】

【表 1】

	選択成長用マスク のパターン径	ダイヤモンド結晶 の単結晶化率	耐久性
実施例 2	$1.5\mu m\phi$	◎	◎
実施例 3	$2.5\mu m\phi$	◎	◎
実施例 4	$3.0\mu m\phi$	○	○
実施例 5	$3.5\mu m\phi$	△	△
比較例 1	$4.0\mu m\phi$	×	×

◎ ; 非常に良好

○ ; 良好

△ ; 実用上可

× ; 不可

(比較例 2) 比較例として、表面に  $SiO_2$  膜を  $2000\text{\AA}$  形成した Si 半導体基板 (n 型,  $0.1\Omega\cdot cm$ ) を用いる以外は、実施例 1 と同様にして EL 素子を形成した。

【0069】ダイヤモンド結晶形成時の高温とプラズマダメージにより、 $SiO_2$  膜が損傷を受け、Si 基板と、Al 又は Au 電極との絶縁性が不十分な素子が存在し、100 個の素子に 100 時間耐久試験を施したところ、32 個の素子で絶縁不良により使用不可能となった。

【0070】(実施例 6) 本発明の他の実施態様である図 2 を参照して実施例 6 を説明する。

【0071】同図中、6 は、石英基板 ( $25\text{mm}\phi \times 0.5\text{mm}$ ) であり、実施例 1 と同様な基板の傷付け処理、及びレジストパターン形成、さらにエッチング処

理を施した。

【0072】この基板 6 を、熱フィラメント CVD 装置へ入れ、ダイヤモンド形成を行なう。合成条件は、 $CH_4$  : 2 SCCM,  $H_2$  : 200 SCCM,  $O_2$  : 0.75 SCCM, 圧力 100 Torr, 基板温度  $850^\circ C$ , フィラメント温度  $2000^\circ C$ , 合成時間 8 時間である。このダイヤモンド合成により約  $8\mu m$  の単一核よりなるダイヤモンド結晶 8 が、傷付け処理が残存している部分 (マスクパターン形成部) のみに選択的に形成された。

【0073】次に、絶縁層 7 として、イオンプレーティング法により、酸化ハフニウム ( $HfO_2$ ) を  $2000\text{\AA}$  の厚さで、基板及びダイヤモンド結晶 8 表面全面に形成した。

【0074】次に、ダイヤモンド結晶上に、Al 電極 9 を 2 ケ所、お互いに重ならないように、約  $1000\text{\AA}$  の厚さ形成した。この Al 電極 9 間に  $1\text{kHz}$  の交流電圧を印加すると  $430\text{nm}$  付近の青色発光が確認された。

【0075】この素子 100 個に対して 100 時間の耐久試験を行なったが、いずれの素子も輝度の低下、素子

の破壊などの劣化は認められず、良好な耐久性を有していることが分かった。

【0076】(実施例7～10, 比較例3) 選択成長用マスクのパターン径を変化させて、単一核から成長したダイヤモンド単結晶粒子(又は双晶粒子)と、複数核から成長した多結晶粒子との耐久性に及ぼす影響をみた。

【0077】選択成長用マスクのパターン径を変化させ

る以外は実施例6と同様にして、EL素子を形成し、そのダイヤモンド結晶の単結晶化率と、耐久性の関係をまとめたものを表2に示す。

【0078】単結晶化率の高い実施例7～10に於いて、良好な耐久性を有することが分かる。

【0079】

【表2】

	選択成長用マスク のパターン径	ダイヤモンド結晶 の単結晶化率	耐久性
実施例7	1. 5 $\mu\text{m}\phi$	◎	◎
実施例8	2. 5 $\mu\text{m}\phi$	◎	◎
実施例9	3. 0 $\mu\text{m}\phi$	○	○
実施例10	3. 5 $\mu\text{m}\phi$	△	△
比較例3	4. 0 $\mu\text{m}\phi$	×	×

◎; 非常に良好

○; 良好

△; 実用上可

×; 不可

(比較例4) 比較例として、表面にSiO<sub>2</sub>膜を2000 Å形成したSi半導体基板(n型, 0.1  $\Omega \cdot \text{cm}$ )を用いる以外は、実施例6と同様にしてEL素子を形成した。

【0080】ダイヤモンド結晶形成時の高温と水素ラジカル等のダメージにより、SiO<sub>2</sub>膜は損傷を受け、絶縁性が劣化する。本素子の構造では、ダイヤモンド結晶上に絶縁層としてHfO<sub>2</sub>膜を形成するため、ショットキー接合発光ダイオード型素子に比べ絶縁性は向上しているが、100個の素子に100時間の耐久試験を施したところ、Al電極と、Si基板間で絶縁不良を起こして使用不能となったものが20個認められた。

【0081】(実施例11) 図6は、本発明の他の実施例を実施するための装置の模式図の一例を示すものである。この装置は熱フィラメントCVD装置であり、図において、61は石英反応管、62は電気炉、63はタングステン製フィラメント、64は基体、65はガス導入口、66はガス流量を調整する流量計、67aはリチウムを含有する液体有機化合物を加熱・ガス化する液体気化装置、67bはホウ素を含有する液体有機化合物を加熱・ガス化する液体気化装置、68はバルブ、69は水素ガスボンベ、70は排気口で不図示の圧力調整用バルブと排気装置に接続されている。

【0082】まず、金属リチウムをリチウムと炭素の比が、Li/C=50 ppm (=  $5 \times 10^{-5}$ ) となるよう

にエタノールに溶解し、液体気化装置67aへ入れた。又、ホウ酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)をホウ素と炭素の比がB/C=50 ppm (=  $5 \times 10^{-5}$ ) となるようにエタノールに溶解し、液体気化装置67bへ入れた。

【0083】単結晶シリコン基板(p型比抵抗0.1  $\Omega \cdot \text{cm}$ , 15mm角、厚さ0.4mm)を基体64として、石英反応管61の中に置いた。不図示の排気装置を用いて石英反応管内を10<sup>-3</sup> Torrまで真空引きした後、電気炉62によりシリコン基板を800℃まで加熱した。

【0084】次に67aの液体気化装置及び66のガス流量計を用いてリチウムを含有するエタノールと水素ガスをそれぞれ0.5 ml/min, 200 ml/minづつ石英反応管61中に導入した。

【0085】その後、不図示の圧力調整用バルブを用いて、反応管内の圧力を、50 Torrにした後、フィラメント63を不図示の電源により通電を行ない、約2100℃まで赤熱させた。この赤熱させたフィラメントにより、エタノール及び水素が分解され、基体64上にリチウムを含むn型ダイヤモンドが形成された。

【0086】1時間の反応の後、67aからのリチウム含有のエタノールの導入を止め、67bからホウ素含有エタノールを0.5 ml/min導入した(他の条件は一定)。1時間の反応によりn型ダイヤモンド上にホウ素を含むp型ダイヤモンドが形成された。

【0087】以上のように形成されたpn接合ダイヤモンド半導体のp型ダイヤモンド側に、オーミック電極として金を真空蒸着法により蒸着し( $\phi$  2mm、厚さ約2000 Å)、さらにSi基板裏面側にアルミ電極を真空



蒸着法により蒸着し、pn接合ダイヤモンドのダイオード特性の測定を行なった。

【0088】このときのダイオード特性を図7に示す。順方向電流と逆方向電流の比は8ケタ以上で、逆方向の漏れ電流は $10^{-10}$  A以下、降伏電圧は250V以上と、非常に良好なダイオード特性が得られた。

【0089】(実施例12) 図8は本発明を実施するための装置の別の実施例を示すものである。この装置はマイクロ波プラズマCVD装置であり、同図において、81は石英反応管、82はマイクロ波発振器(周波数2.45GHz)、83はマイクロ波導波管、84は基体、85はリチウムを含有する液体有機化合物を加熱ガス化する液体気化装置、88aは水素ガスボンベ、88bはメタンガスボンベ、88cはジボラン(濃度10ppm、水素希釈)、86a、86b、86cはそれぞれガス流量計、87a、87b、87cはバルブ、89は排気口で不図示の圧力調整用バルブと排気装置に接続されている。

【0090】まず、アセトンに塩化リチウムをリチウムと炭素の比が $Li/C=100$ ppmになるようにアセトン溶液を作成し、液体気化装置85へ入れた。

【0091】実施例1と同様な単結晶シリコン基板を、基体84とし石英反応管81の中に置いた。不図示の排気装置を用いて石英反応管81内を $2 \times 10^{-3}$  Torrまで真空引きした後、88a、88b、88cのガスボンベ及び86a、86b、86cの流量計を用いて水素、メタン、ジボランをそれぞれ200ml/min、0.75ml/min、40ml/minずつ石英反応管81中に導入した。

【0092】その後、不図示の圧力調整用バルブを用いて、反応管内圧力を60 Torrにした後、マイクロ波発振器82を用いて石英反応管81にマイクロ波を印加し(出力0.8kW)、プラズマを発生させ、基体84へ、ホウ素を含むp型ダイヤモンド半導体を形成した。

【0093】3時間の反応の後、一旦マイクロ波印加を停止し、メタン及びジボランガスを導入を停止した。

【0094】その後、液体気化装置85より、リチウム含有アセトンを0.5ml/min導入し、再びマイクロ波を印加しプラズマを発生させた(圧力60 Torr、マイクロ波出力0.8kW、水素流量200ml/min)。

【0095】1時間の反応により、リチウムを含むn型ダイヤモンドがp型ダイヤモンド上に形成された。

【0096】以上のように形成されたpn接合ダイヤモンドのダイオード特性を実施例11と同様に測定したところ、図7のような良好な特性が得られた。

【0097】(比較例5) 比較例として、実施例12と同様の条件で形成したp型ダイヤモンド薄膜上にショットキー電極としてAlを用いて、ショットキー接合ダイオードを形成しダイオード特性の評価を行なった。

【0098】その結果は、図7に示すように、逆方向漏れ電流が大きく、また、降伏電圧も25V程度と低かった。

【0099】(実施例13) 次に、本発明のpn接合を用いた発光ダイオード(LED)の形成方法について述べる(図9参照)。

【0100】基板としては、厚さ0.5mm、20mm角のSi単結晶基板(ノンドープ、比抵抗 $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ )を用いた。この基板上に、実施例12と同様なマイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンド層を形成する。

【0101】まず、基板90を、図8の装置内へ設置し、石英反応管81内を排気する。

【0102】次に、原料ガスである水素、メタン、ジボランをそれぞれ200ml/min、1ml/min、20ml/minずつ導入し、圧力を50 Torrに調整する。

【0103】その後、マイクロ波発振器82を用いてマイクロ波を印加(出力0.75kW)し、プラズマを発生させ、ホウ素を含むp型ダイヤモンド層91を形成した。

【0104】2時間の反応の後、基板をとり出し、ダイヤモンド膜の一部に公知のフォトリソグラフィ(光描画法)によりレジストパターンを形成し、さらに、公知の真空蒸着法により $SiO_2$ 膜を1000Å形成し、その後レジストを除去することで、ダイヤモンド膜の一部に $SiO_2$ を被覆した。

【0105】この基板を、再び図8の装置内へ入れ、排気した後、水素ガスを200ml/minおよび液体気化装置85よりリチウム含有アセトンを0.5ml/min導入し、圧力を50 Torrに調整した。

【0106】その後、マイクロ波を印加(出力0.75kW)し、プラズマを発生させ、2時間の反応によりp型ダイヤモンド層上の一部にリチウムを含むn型ダイヤモンド層92を形成した。このとき、 $SiO_2$ を被覆した部分の上にはダイヤモンドは、ほとんど形成されなかった。

【0107】装置より基板を取り出し、フッ酸溶液で $SiO_2$ 層を除去した。

【0108】次に、公知の真空蒸着法を用いて、ダイヤモンド膜の一部に、電極用にAgの蒸着を行なった。

【0109】この後、電源95を用いて、p型ダイヤモンド層上の電極94を陽極、n型ダイヤモンド層上の電極93を陰極として直流電圧を印加した。数V~数十Vの電圧印加で、pn接合部より発光が確認され、その発光ピークは約440nmであることが分かった。

【0110】(実施例14) 図10を参照して、単一核よりなるダイヤモンド結晶のpn接合を用いた発光ダイオード(LED)の形成方法について述べる。

【0111】まず、図10中、96の石英基板(25m

mφ×0.5mm') に実施例 1 と同様な方法で、ホウ素がドーピングされた約 10μm の単一核よりなる p 型ダイヤモンド半導体結晶 97 を形成した。

【0112】この後、ダイヤモンド結晶の一部に公知のフォトリソグラフィ法(光描画法)によりレジストパターンを形成し、さらに公知の真空蒸着法により SiO<sub>2</sub> 膜を 1000Å 形成し、その後レジストを除去することでダイヤモンド結晶の一部に SiO<sub>2</sub> を被覆した。

【0113】その後、実施例 13 の n 型ダイヤモンド層形成と同様な方法で n 型ダイヤモンド層 98 を形成した。さらに実施例 13 と同様な方法で p 型ダイヤモンド層上に陽極電極 100 を、n 型ダイヤモンド層上に陰極電極 99 を形成し、直流電源 101 を用いて直流電圧を印加した。数 V ～ 数 10 V の電圧印加で p n 接合部より発光が確認され、その発光ピークは約 440nm であった。

#### 【0114】

【発明の効果】以上説明したように、アクセプター(p 型)としてホウ素を、ドナー(n 型)としてリチウムを添加した p n 接合ダイヤモンド半導体を作成することにより、大電流値で動作可能で、耐久性が高く、良好な p n 接合特性を得ることができた。このような p n 接合ダイヤモンド半導体は、青色発光素子、高出力集積回路や、高温化で使用可能な半導体として利用できる効果がある。

【0115】また、上述したように本発明のダイヤモンド半導体による電界発光素子は、絶縁性基板を用いているため、電極と基板間で絶縁不良を起こすことがなく、又、単一核から形成されるため、ダイヤモンド結晶中に粒界の存在がないため、絶縁耐圧が非常に高い、等の特徴があり、素子の耐久性を大幅に向上させることができる効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明を実施した電界発光素子の断面図である。

【図 2】本発明を実施した別の電界発光素子の断面図である。

【図 3】従来の電界発光素子の断面図である。

【図 4】単一核より形成されるダイヤモンド結晶の形成方法の模式図である。

【図 5】本発明のダイヤモンド結晶発光層を形成する合成装置の模式図である。

【図 6】本発明の p n 接合ダイヤモンド半導体を作成するための装置の模式図。

【図 7】本発明の実施例及び比較例のダイオード特性を示す図。

【図 8】本発明の p n 接合ダイヤモンド半導体を作成するための他の装置の模式図。

【図 9】本発明の p n 接合ダイヤモンド半導体により形成した発光ダイオードの模式図。

【図 10】本発明の単一核よりなる p n 接合ダイヤモンド半導体により形成した発光ダイオードの模式図。

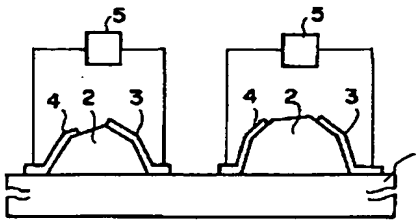
#### 【符号の説明】

- |                  |               |
|------------------|---------------|
| 1                | 絶縁性基板         |
| 2                | ダイヤモンド結晶      |
| 3                | ショットキー接合電極    |
| 4                | オーミック電極       |
| 5                | 直流電源          |
| 6                | 絶縁性基板         |
| 10               | 7 絶縁層         |
| 8                | ダイヤモンド結晶      |
| 9                | 電極            |
| 10               | 電源            |
| 11               | 下部電極          |
| 12, 13           | 絶縁層           |
| 14               | ダイヤモンド結晶      |
| 15               | 絶縁層           |
| 16               | 透明導電膜         |
| 17               | 電源            |
| 20               | 21 絶縁性基板      |
| 22               | レジストパターン      |
| 23               | ダイヤモンド結晶      |
| 31               | 排気装置          |
| 32               | ガス供給系         |
| 33               | 石英反応管         |
| 34               | マイクロ波導波管      |
| 35               | 基板            |
| 61               | 石英反応管         |
| 62               | 電気炉           |
| 30               | 63 フィラメント     |
| 64               | 基体            |
| 65               | ガス導入口         |
| 66               | ガス流量計         |
| 67 a, 7 b        | 液体気化装置        |
| 68               | バルブ           |
| 69               | 水素ガスボンベ       |
| 70               | 排気口           |
| 81               | 石英反応管         |
| 82               | マイクロ波発振器      |
| 40               | 83 マイクロ波導波管   |
| 84               | 基体            |
| 85               | 液体気化装置        |
| 86 a, 16 b, 16 c | ガス流量計         |
| 87 a, 17 b, 17 c | バルブ           |
| 88 a             | 水素ガスボンベ       |
| 88 b             | メタンガスボンベ      |
| 88 c             | ジボランガスボンベ     |
| 89               | 排気口           |
| 90               | 基体            |
| 50               | 91 p 型ダイヤモンド層 |

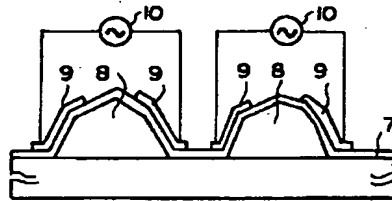
17  
 9 2 n型ダイヤモンド層  
 9 3 陰極電極  
 9 4 陽極電極  
 9 5 直流電源  
 9 6 基体

18  
 9 7 p型ダイヤモンド結晶  
 9 8 n型ダイヤモンド層  
 9 9 陰極電極  
 1 0 0 陽極電極  
 1 0 1 直流電源

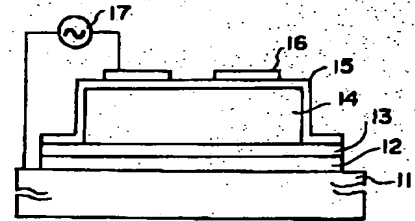
【図 1】



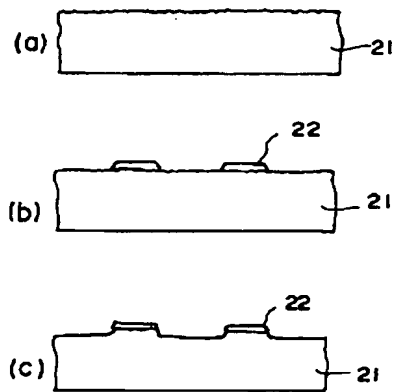
【図 2】



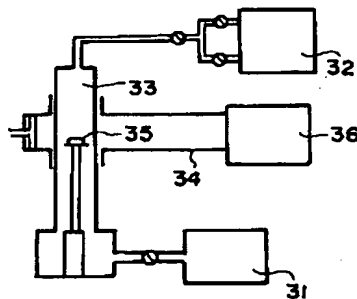
【図 3】



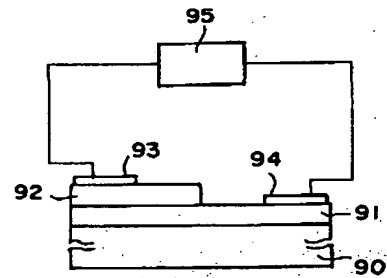
【図 4】



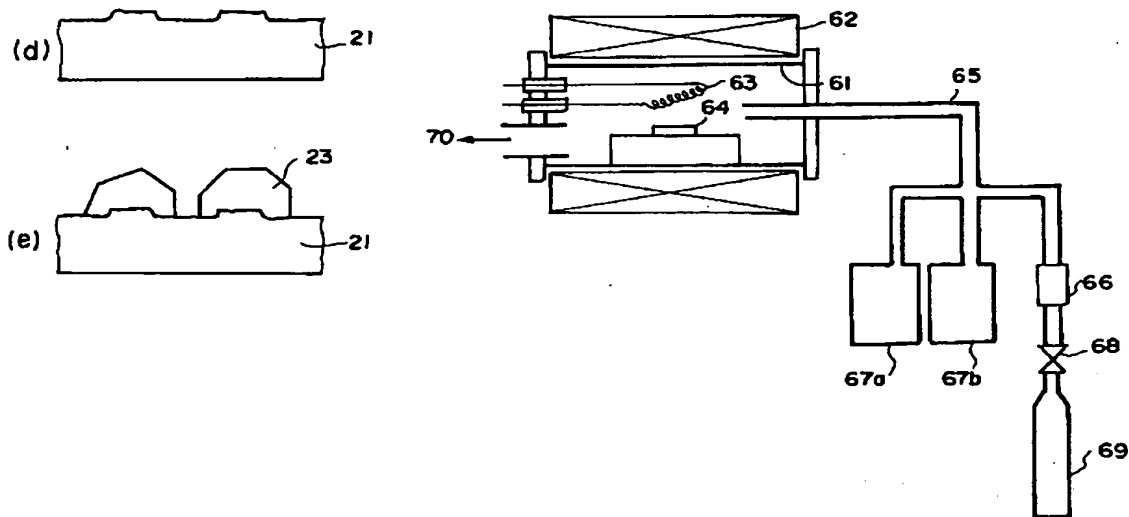
【図 5】



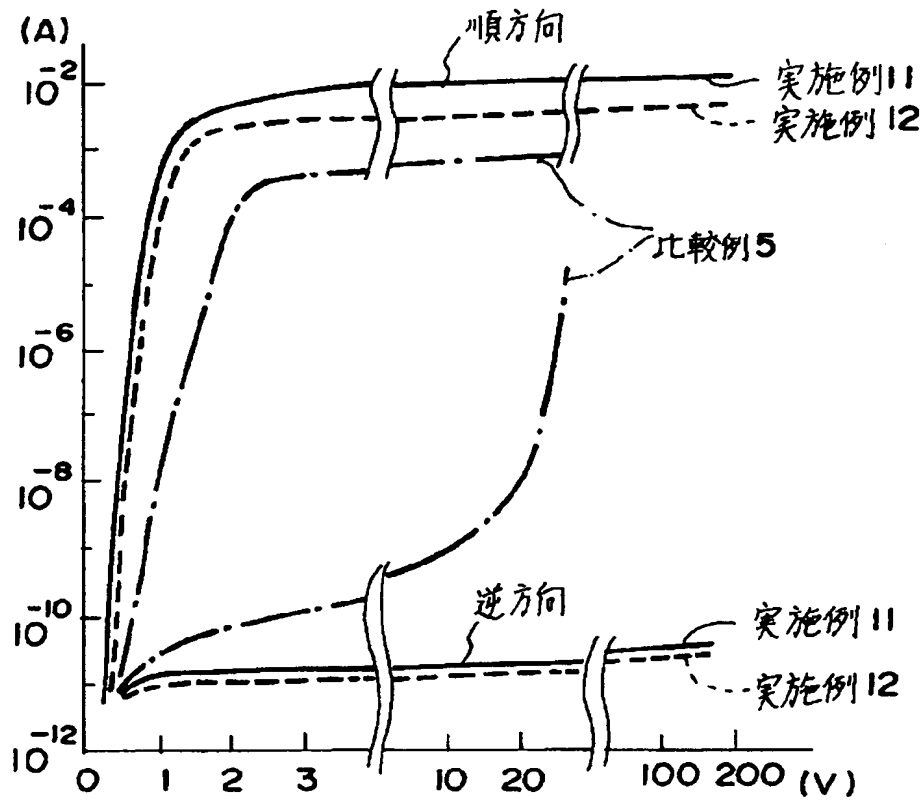
【図 9】



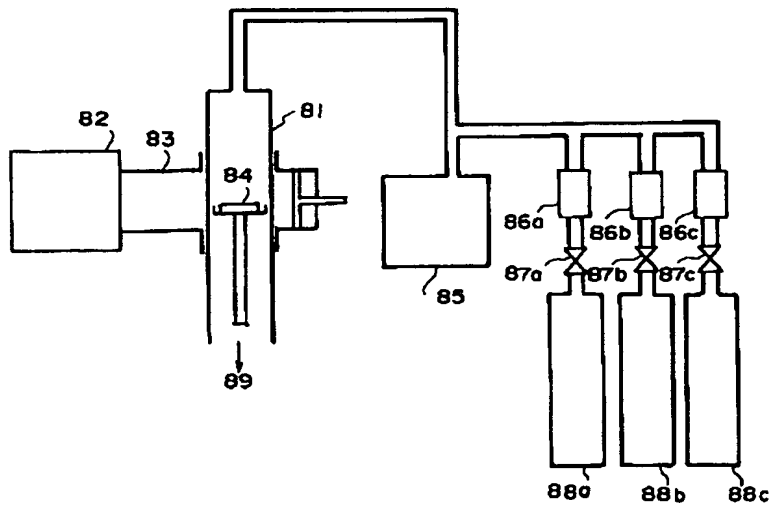
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【図 10】

